

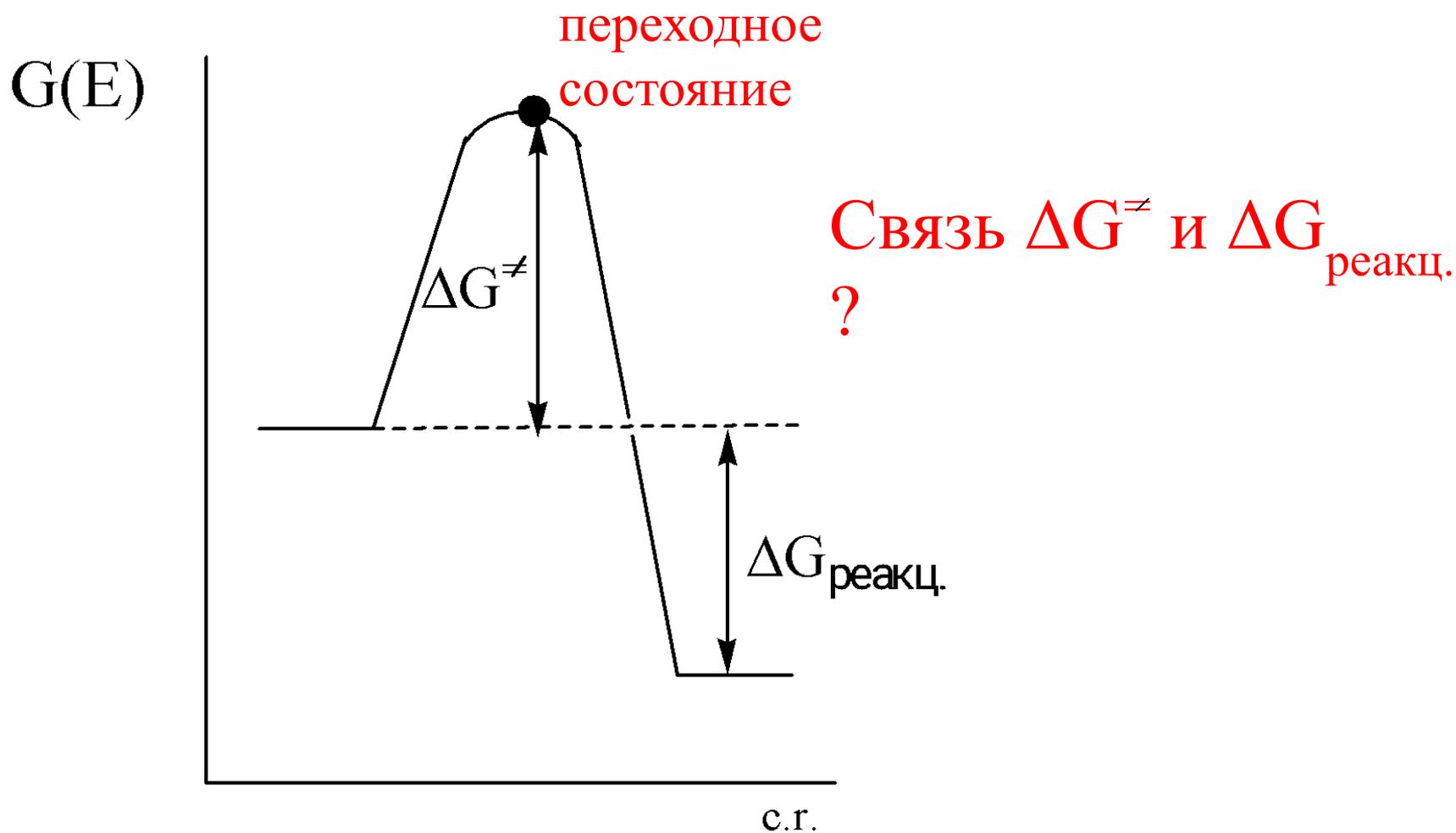
Теоретические основы органической ХИМИИ

Соотношение кинетических и
термодинамических параметров реакций

Лекция 27
(электронно-лекционный курс)

Проф. Бородкин Г.И.

СООТНОШЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ РЕАКЦИЙ



Соотношение Бренстеда

$$k = \beta K_p^\alpha$$

$$\lg k = \lg \beta + \alpha \lg K_p$$

α, β – const

k - константа скорости

K – константа равновесия

(для однотипных реакций)



Дата рождения:	22 февраля 22 февраля 1879)
Место рождения:	Вард, Дания
Дата смерти:	17 декабря 17 декабря 1947) (68 лет)
Место смерти:	Копенгаген Копенгаген, Дания
Страна:	Дания
Научная сфера:	Химия
Место работы:	Университет Копенгагена
Альма-матер:	Университет Копенгагена

Йоханн Николаус Бренстед

Автор [протонной теории кислот и оснований](#)

Принцип Бэлла-Эванса-Поляни (БЭП)

$$E_A = A + B \Delta H$$

Н.Н. Семенов (30-годы, свободные радикалы) :

$$E_A = 11.5 - 1/4 \Delta H \text{ экзотерм. реак.}$$

$$E_A = 11.5 + 3/4 \Delta H \text{ эндотерм. реак.}$$



Капица и Семенов

Дата рождения:

3 (15) апреля3 (15)
) апреля 1896)

Место рождения:

СаратовСаратов,
Российская
империя

Дата смерти:

25 сентября25 сен
тября 1986)
(90 лет)

Научная сфера:

химическая физика

Место работы:

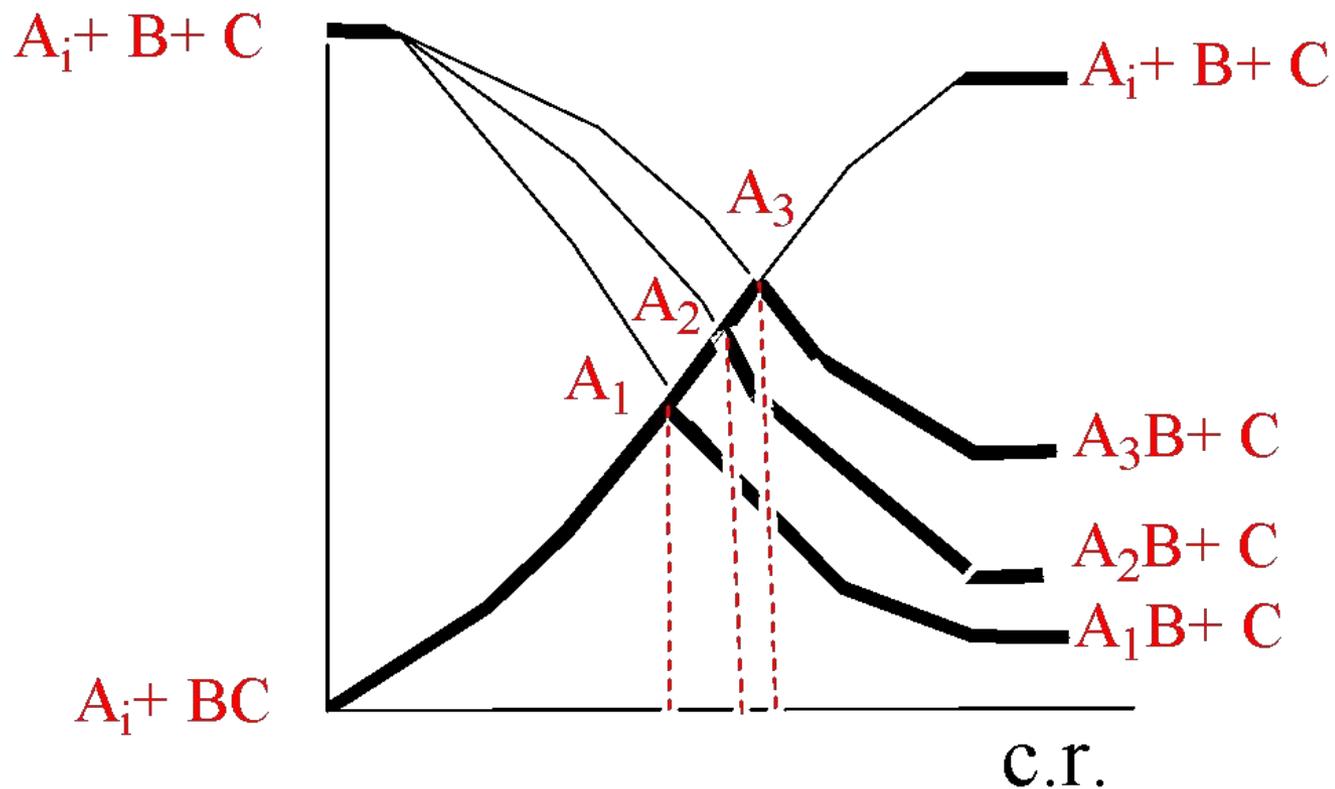
- Физико-технический рентгеновский институт
- Институт химической физики
- МФТИ

Альма-матер:

Петербургский университет



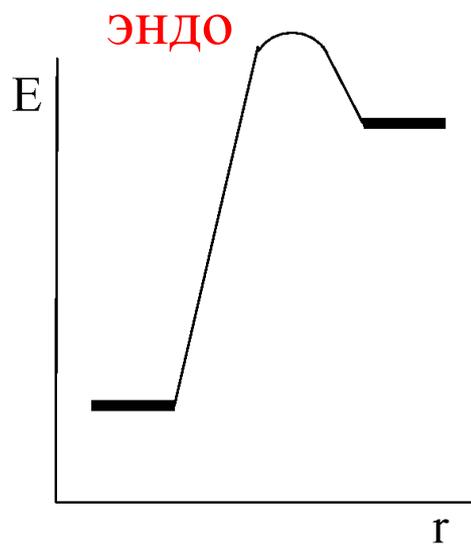
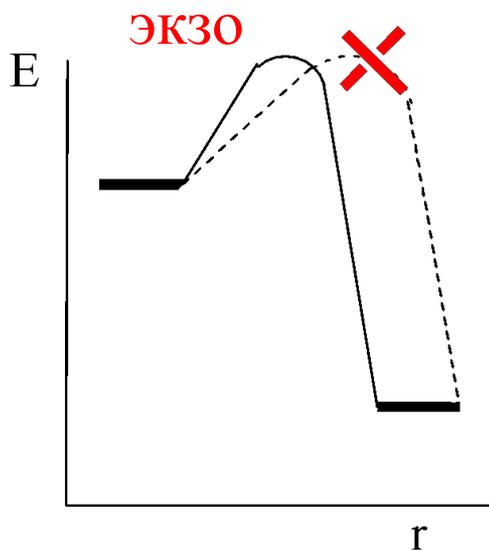
Нобелевская премия по

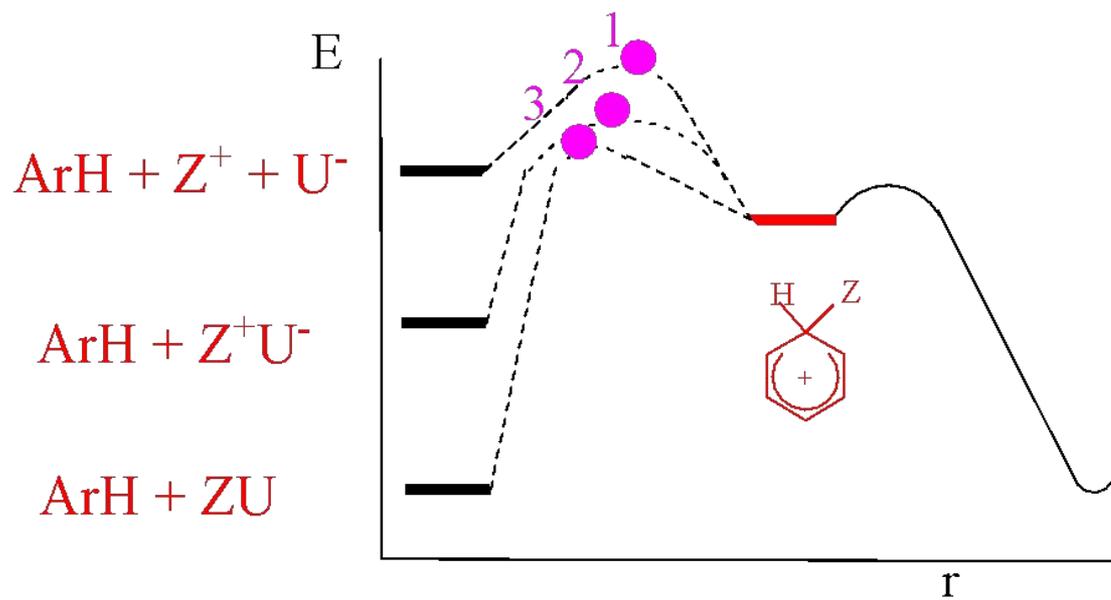
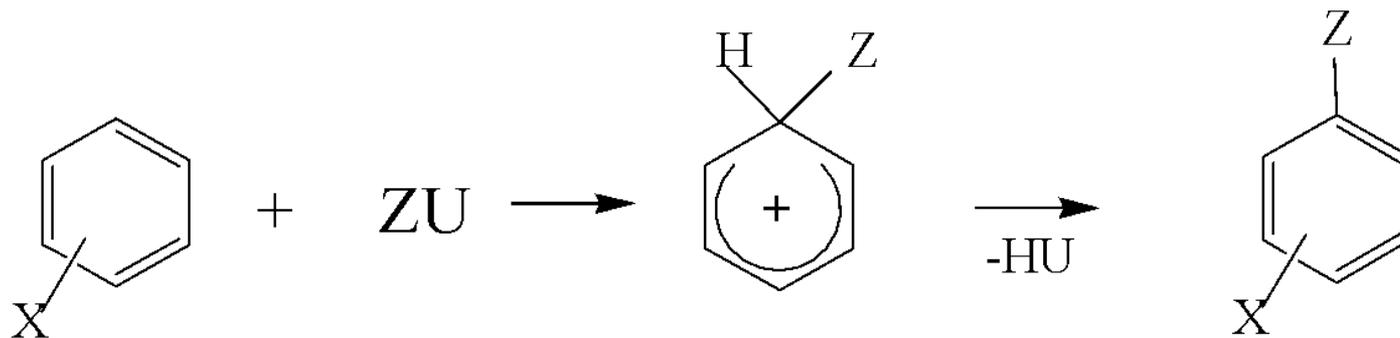


Постулат Хэммонда 1955 г.

«Если два состояния (переходное и промежуточный комплекс) имеют приблизительно одинаковую энергию, то их взаимопревращение должно включать небольшие изменения структуры»

Расширенный постулат

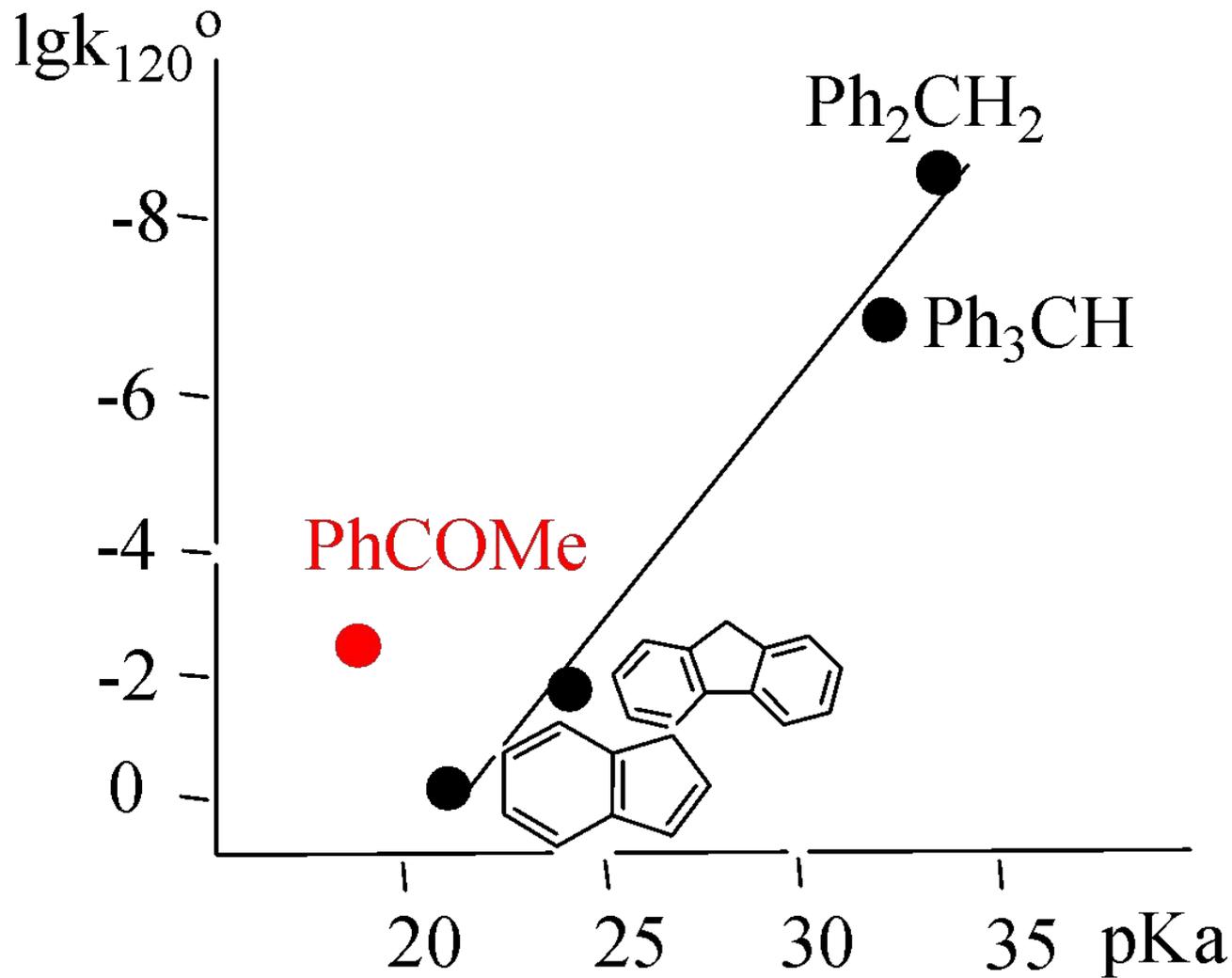


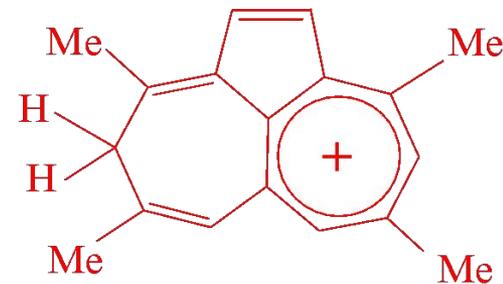
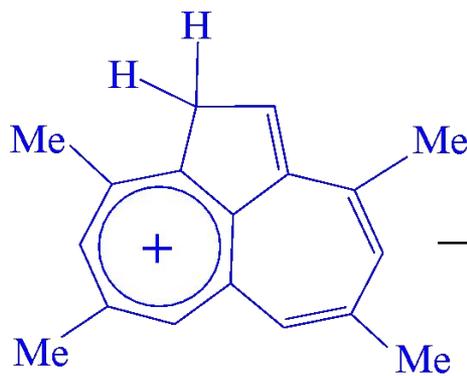
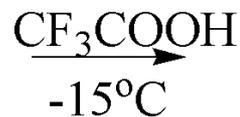
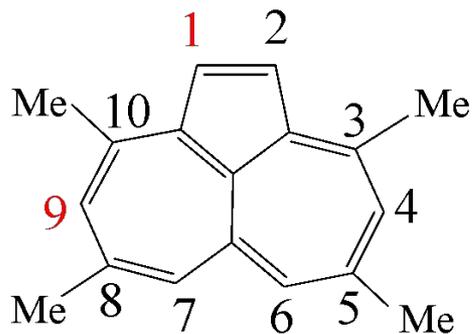


$\lg(k_X/k_H) = \rho \sigma_X$	Реагент	Br_2	Cl_2	HOBr	$\text{NO}_2^+ \text{BF}_4^-$
	ρ_{25}^0	-12.1	-10.0	-6.2	
	-4				

Несоответствие кинетики и термодинамики

1.





Причины:

$E_{\text{ЛОК}}(1) \quad 2.014$

$E_{\text{ЛОК}}(9) \quad 1.995$

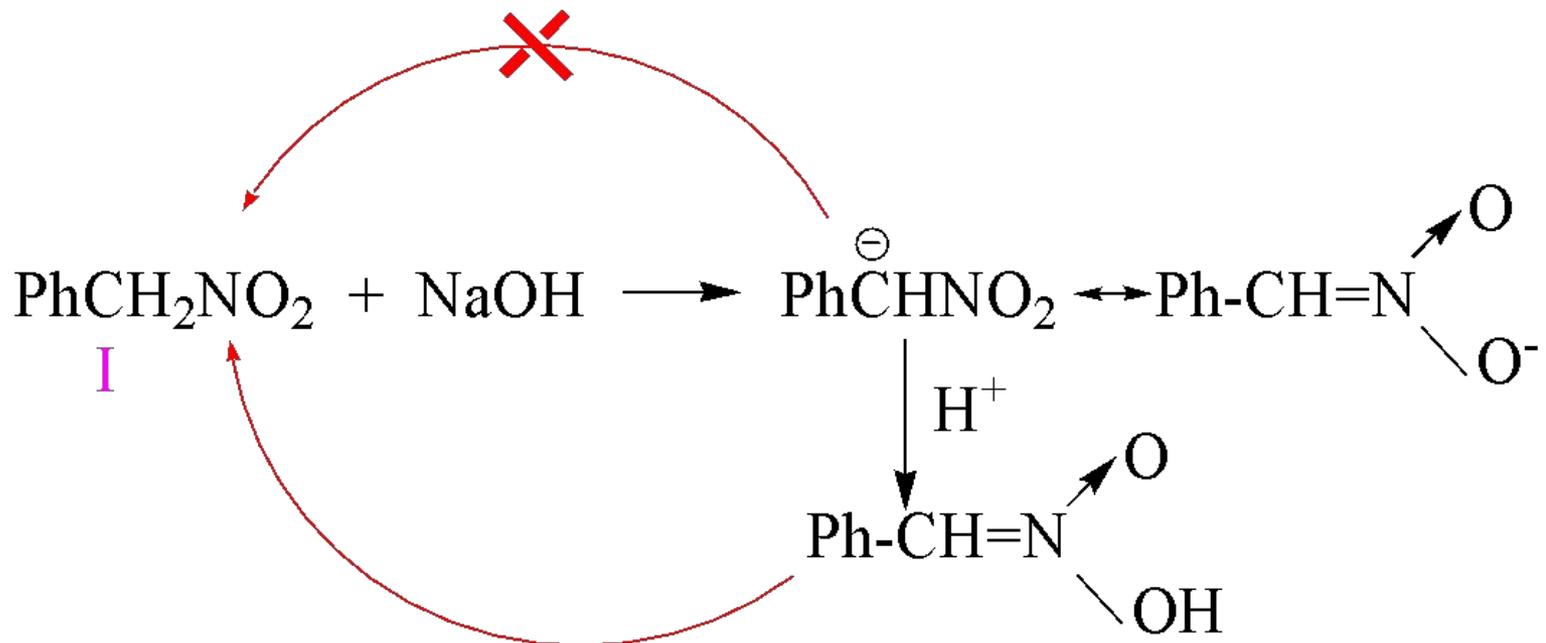
устойчивее !!!

π -ПЛОТНОСТЬ

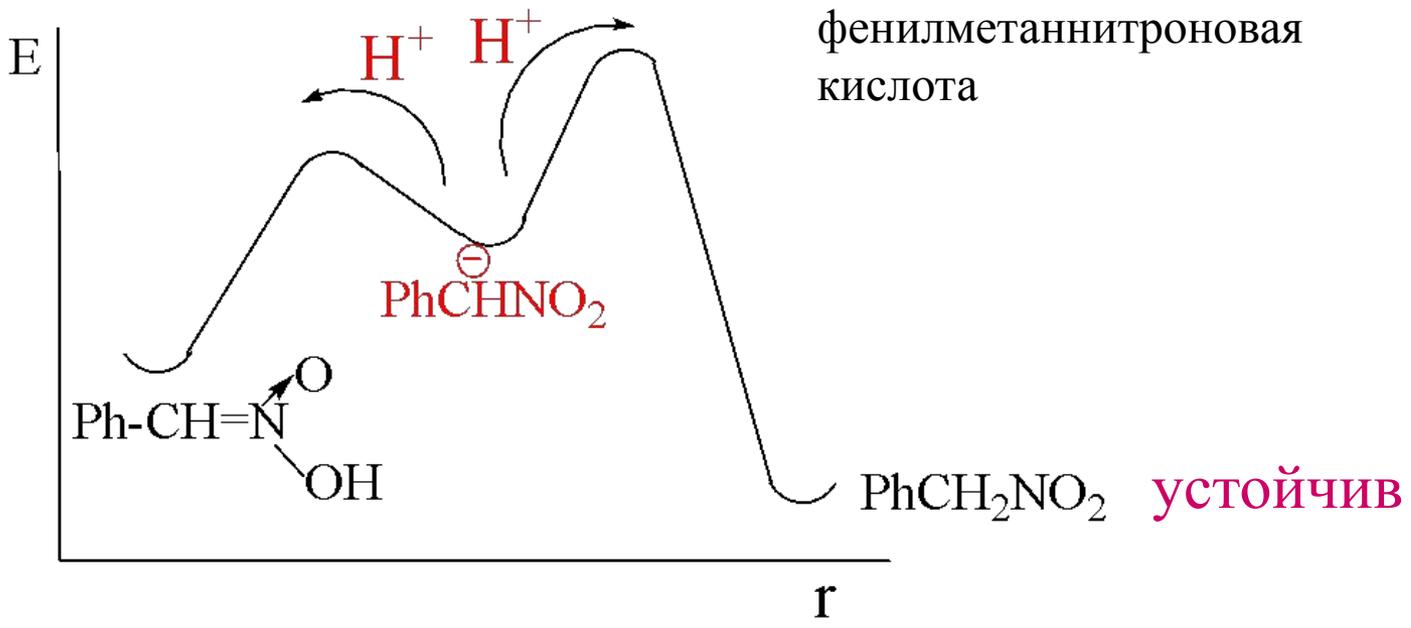
$q_{\pi}(1) \quad 1.125$

$q_{\pi}(9) \quad 1.088$

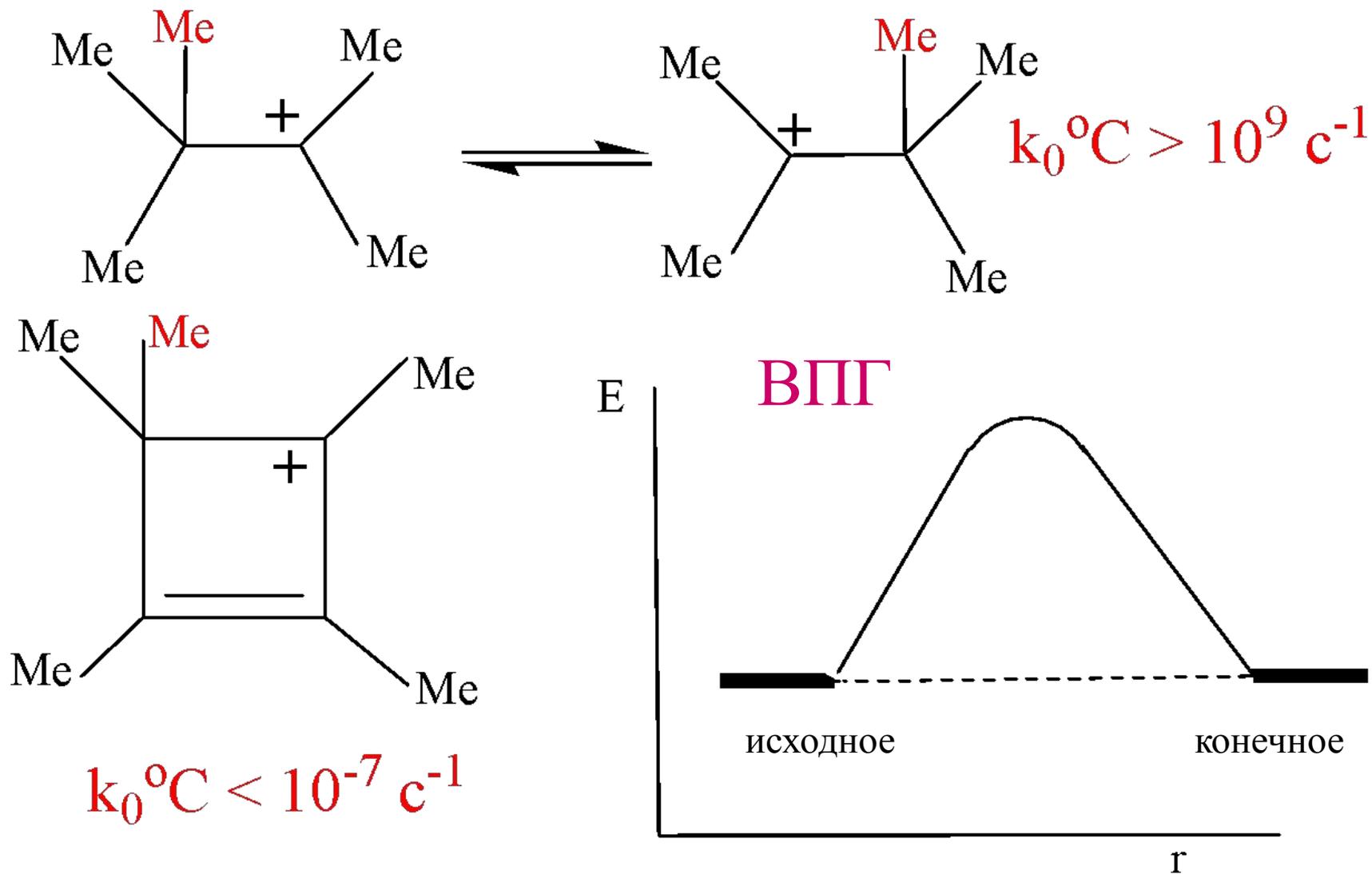
H⁺ - активная частица



II
 фенилметаннитроновая
 кислота



Внутренние факторы



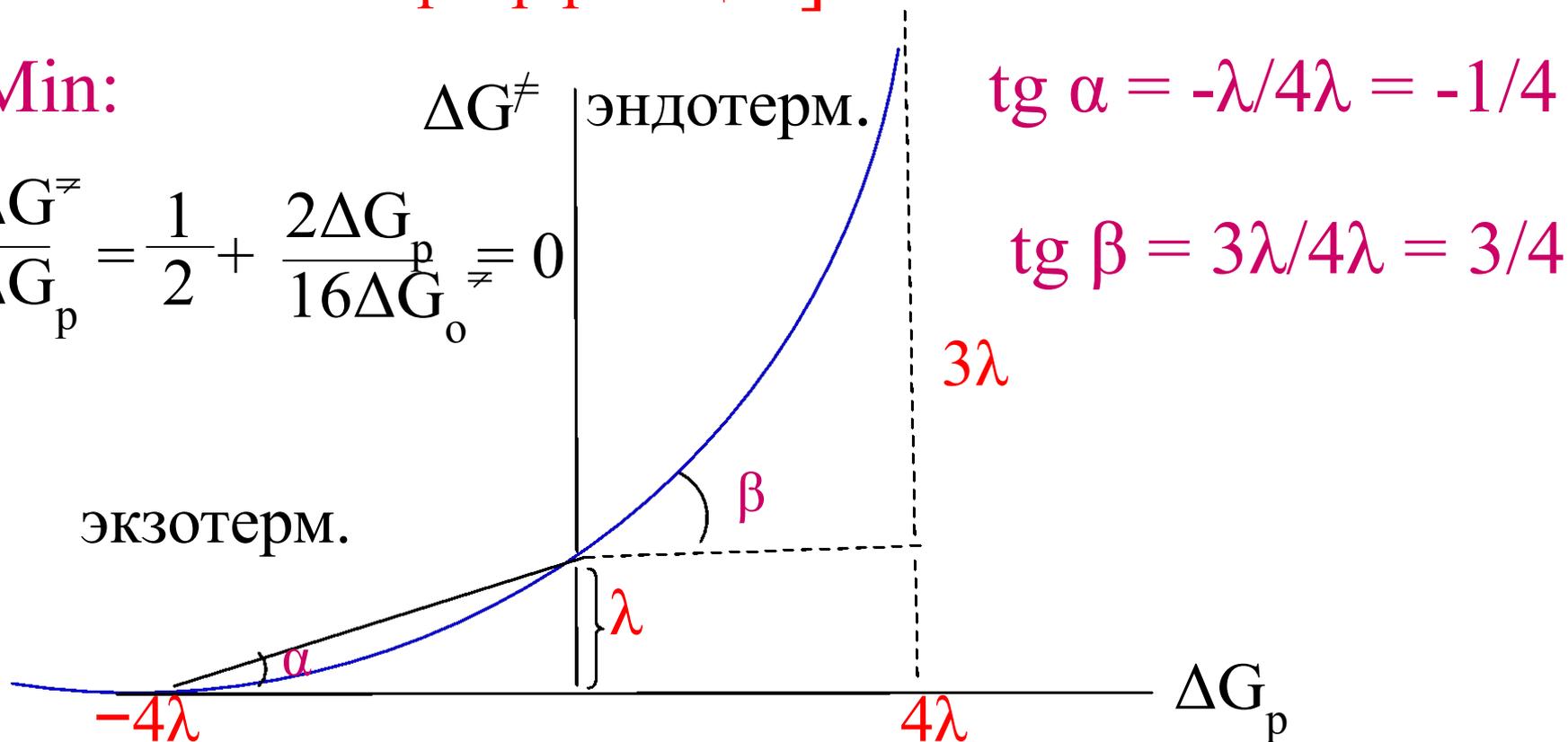
Подход Маркуса

$$\Delta G^{\ddagger} = \Delta G_o^{\ddagger} + \Delta G_p/2 + (\Delta G_p^2)/(16 \Delta G_o^{\ddagger})$$

\downarrow
 $[\Delta G^{\ddagger}(\lambda) - \text{внутренний барьер реакции}]$

Min:

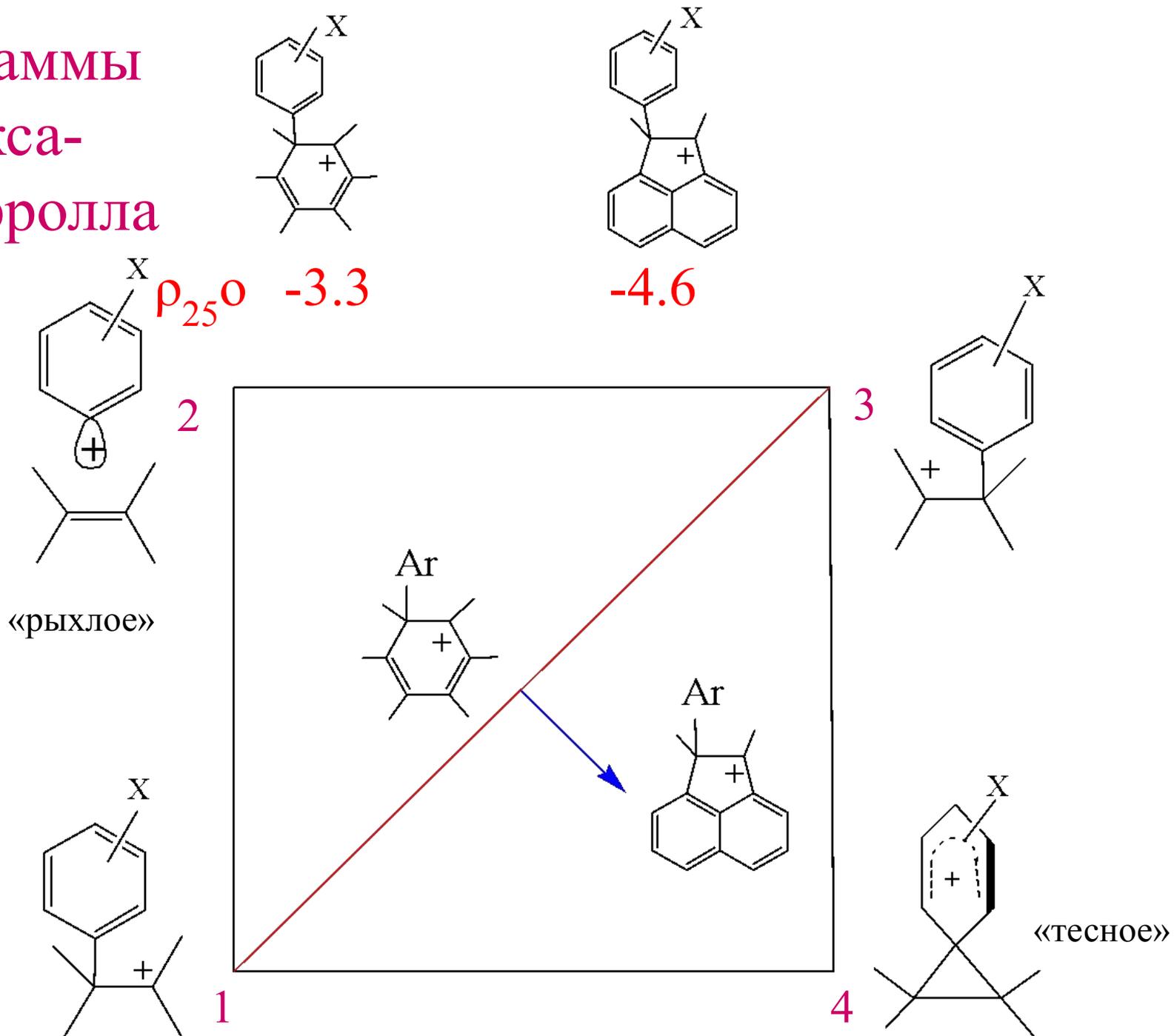
$$\frac{d\Delta G^{\ddagger}}{d\Delta G_p} = \frac{1}{2} + \frac{2\Delta G_p}{16\Delta G_o^{\ddagger}} = 0$$

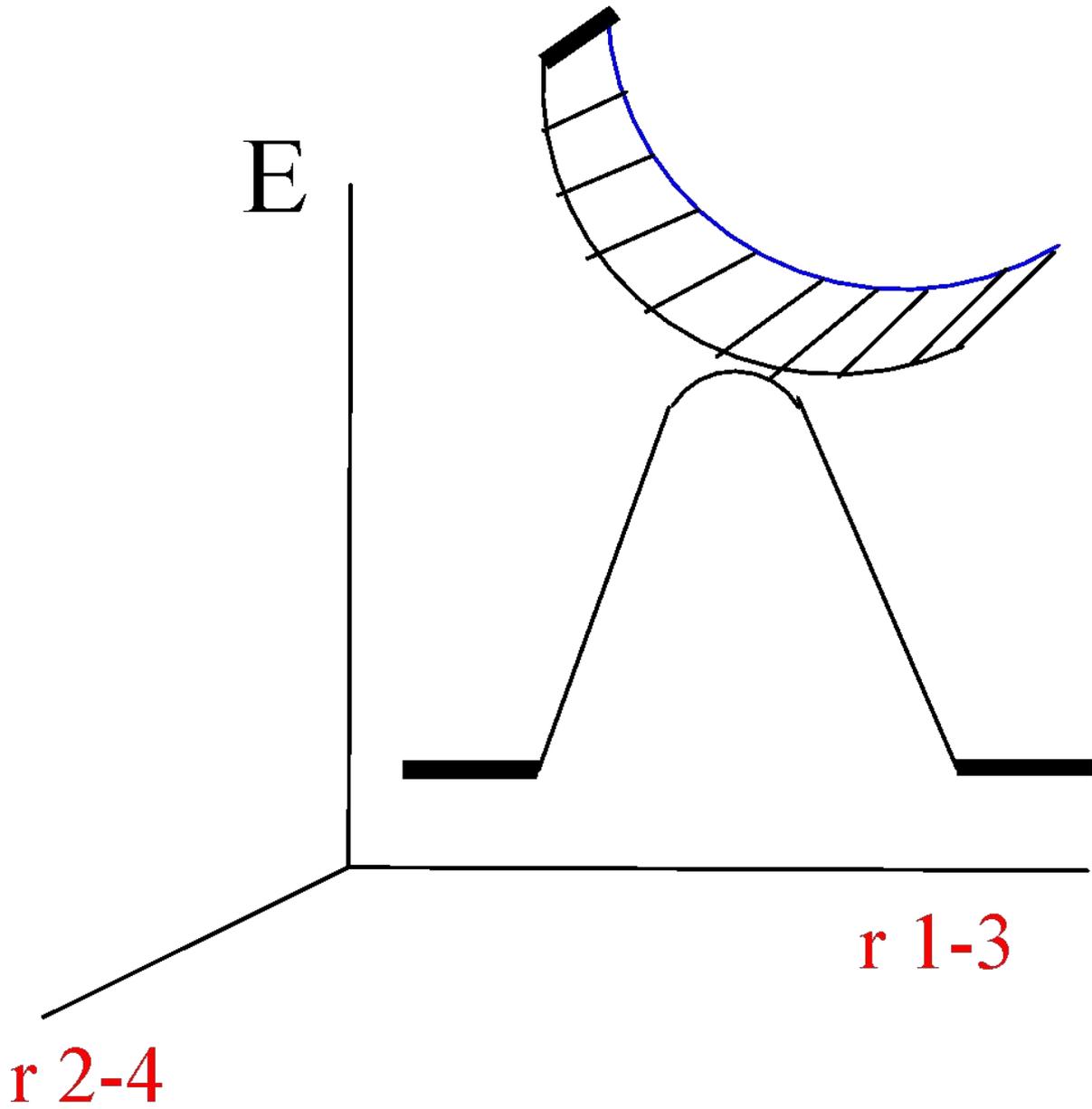


$$\text{tg } \alpha = -\lambda/4\lambda = -1/4$$

$$\text{tg } \beta = 3\lambda/4\lambda = 3/4$$

Диаграммы Дженкса- О'Ферролла





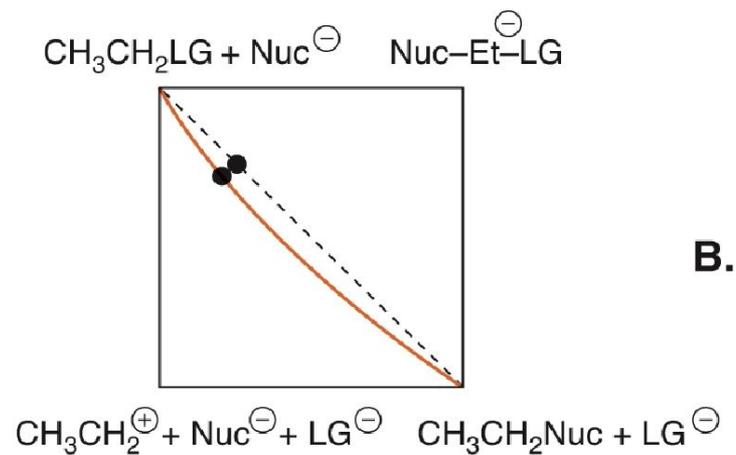
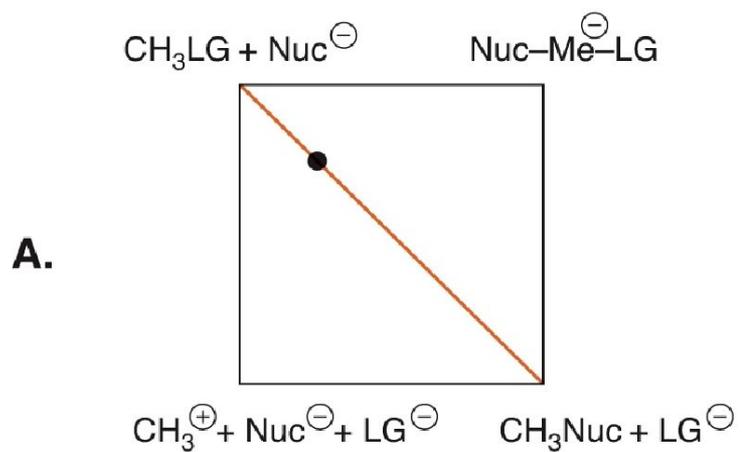
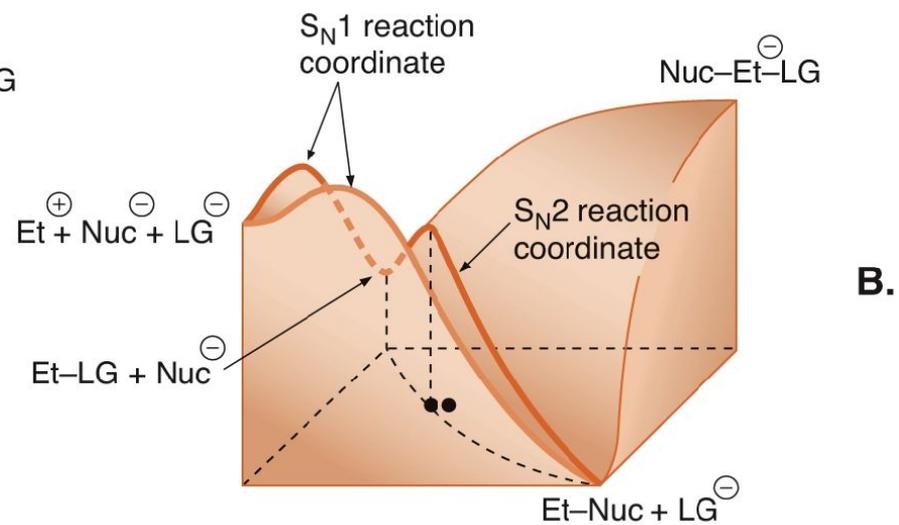
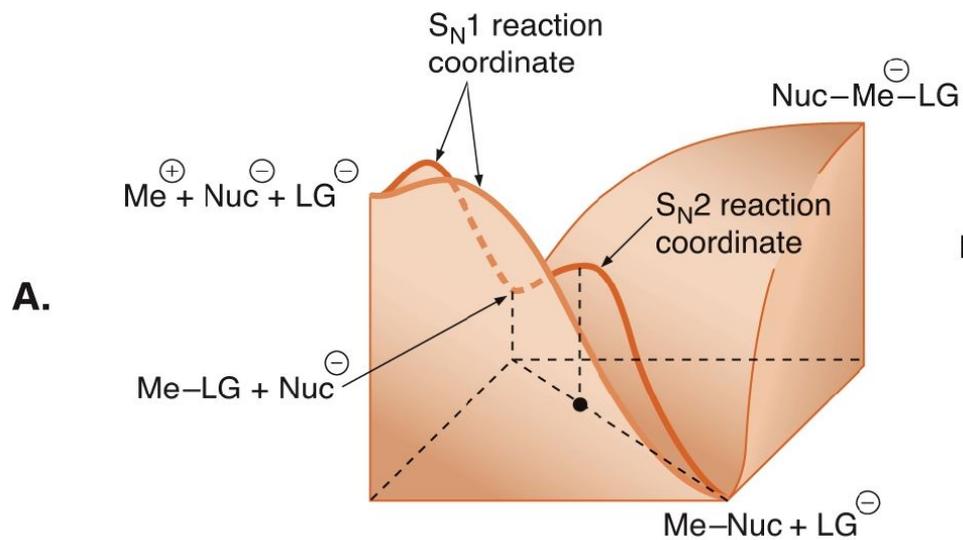


Figure 5. More O'Ferrall-Jencks diagram for the Cope rearrangement of semibullvalene (5a)

